

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-297962
(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.CI. C04B 35/453
C23C 14/08
C23C 14/34

(21)Application number : 09-111088 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD
(22)Date of filing : 28.04.1997 (72)Inventor : TAKANASHI SHOJI

(54) ZNO-GA₂O₃-BASED SINTERED COMPACT FOR SPUTTERING TARGET AND PRODUCTION OF THE SINTERED COMPACT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject sintered compact capable of stably forming a ZnO-Ga₂O₃-based film with excellent characteristics without generations of any abnormal electric discharge, and to provide a method for producing the sintered compact at low cost including large-sized ones.

SOLUTION: This sintered compact is such one that ZnO phase containing Ga in the form of solid solution is the main constitutional phase, and has the following properties: sintered density: ≥ 5.2 g/cm³, volume resistivity: $\leq 2 \times 10^{-2}$ O.cm uniformly in the direction of target depth, average crystal grain size: 2–10 μ m, and maximum hole size: ≤ 2 μ m. This sintered compact is obtained by adding gallium oxide powder to zinc oxide powder followed by molding the resultant mixed powder and then sintering at normal pressures; in this case, the average particle sizes of the zinc oxide powder and gallium oxide powder are ≤ 1 μ m, respectively, the molding is conducted under a cold condition, the sintering is conducted at 1300–1550° C while introducing oxygen gas, and then a reduction is carried out.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-297962

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 4 B 35/453
 C 2 3 C 14/08
 14/34

識別記号

F I
 C 0 4 B 35/00
 C 2 3 C 14/08
 14/34

P
 C
 A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-111088

(22)出願日 平成9年(1997)4月28日

(71)出願人 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 高梨 昌二
 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
 鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 鴨田 朝雄

(54)【発明の名称】スパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】異常放電の発生がなく、安定して、特性の優れたZnO-Ga₂O₃系膜を成膜することができるスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体、およびこの焼結体を、安い製造コストで、かつ大型のものも含めて製造することができる方法を提供する。

【解決手段】本発明の焼結体は、Gaが固溶したZnO相が主な構成相である焼結体において、(1)焼結密度が5.2g/cm³以上、(2)体積抵抗率がターゲット深さ方向で一様に2×10⁻²Ω·cm以下、(3)平均結晶粒径が2~10μm、かつ(4)最大空孔径が2μm以下であることを特徴とする。また、上記焼結体を製造する本発明方法は、酸化亜鉛粉末に酸化ガリウム粉末を添加して混合し、混合粉末を成形し、成形物を常圧で焼結する方法において、(1)平均粒径が1μm以下の該酸化亜鉛粉末と、平均粒径が1μm以下の該酸化ガリウム粉末とを用い、(2)該成形を冷間で行い、(3)酸素を導入しながら1300~1550°Cで該焼結を行い、(4)該焼結を行った後、還元を行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Gaが固溶したZnO相が主な構成相である焼結体において、(1)焼結密度が 5.2 g/cm^3 以上、(2)体積抵抗率がターゲット深さ方向で一様に $2 \times 10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、(3)平均結晶粒径が $2 \sim 10\mu\text{m}$ 、かつ(4)最大空孔径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体。

【請求項2】 Gaが固溶したZnO相のGa固溶量が、2重量%以上である請求項1に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体。

【請求項3】 酸化亜鉛粉末に酸化ガリウム粉末を添加して混合し、混合粉末を成形し、成形物を常圧で焼結する方法において、(1)平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の該酸化亜鉛粉末と、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の該酸化ガリウム粉末とを用い、(2)該成形を冷間で行い、(3)焼結温度を $1300\sim1550^\circ\text{C}$ として酸素を導入しながら該焼結を行い、(4)該焼結を行った後、還元を行うことを特徴とするスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項4】 酸化亜鉛粉末と酸化ガリウム粉末との混合比率は、重量にて(87~97):(3~13)である請求項3に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項5】 混合は、バインダーを用い、混合時間を12~78時間とする湿式ボールミル混合法により行う請求項3に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項6】 酸素導入量が、焼結炉内容積 0.1 m^3 当たり $2\sim20\text{ リットル}/\text{分}$ の割合である請求項3に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項7】 焼結温度まで昇温する途中の $1000\sim1300^\circ\text{C}$ の温度範囲の昇温速度が、 $1\sim10^\circ\text{C}/\text{分}$ である請求項3に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項8】 焼結温度における保持時間は、 $3\sim15$ 時間である請求項3に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項9】 還元は、焼結における酸素導入を止め、非酸化性ガスを導入しながら行う請求項3に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項10】 還元は、焼結における酸素導入を止め、焼結温度から還元温度である $1100\sim1400^\circ\text{C}$ まで $1\sim10^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で降温した後、還元炉内容積 0.1 m^3 当たり $2\sim20\text{ リットル}/\text{分}$ の割合で非酸化性ガスを導入しながら該還元温度を $3\sim10$ 時間保持することにより行う請求項3または9に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造

方法。

【請求項11】 非酸化性ガスは、窒素、アルゴン、二酸化炭素またはヘリウムである請求項9または10に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

【請求項12】 還元は、 2 Pa 以下の真空雰囲気中 $1000\sim1300^\circ\text{C}$ で行う請求項3に記載のスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スパッタリング法によって透明導電性膜を形成する際に用いられるスパッタリングターゲット用ZnO-Ga₂O₃系焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイや太陽電池の電極材として用いられる透明導電性膜には、比抵抗が低いことから、In₂O₃-SnO₂系(以下、ITOという)膜や 20 ZnO-Al₂O₃系(以下、AZOという)膜が多く使われるようになってきている。これらの透明導電性膜は、スパッタリングターゲットを原料とし、加熱した基板上にスパッタリング法によって形成される。形成される膜は、比抵抗値を $2 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることができます。

【0003】しかし、最近の液晶ディスプレイや太陽電池の低コスト化の傾向により、ITOにおいては、主成分であるIn₂O₃が高価であるためコスト面で問題があった。また、AZOは、原料粉末が安価であるのでコスト面では問題ないが、低抵抗の膜を得るために最適な成膜条件の範囲が狭いため生産性に問題があった。

【0004】上記ITO膜やAZO膜に代わって、コスト面および生産性に問題がなく、低抵抗および高耐久性のZnO-Ga₂O₃系(以下、GZOという)膜、従ってGZO膜を形成するために用いられるGZOスパッタリングターゲットが注目されつつある。このGZO膜の導電性は、特に、主成分であるZnOが金属過剰(ZnOからOが抜けた状態)型酸化物であること、つまりZnOの酸素欠損によることが知られている。

40 【0005】特開平6-25838号公報には、X線回折ピークにおいて、Gaが固溶したZnO相の(002)面のピーク(高角側)の積分強度と、Gaが固溶していないZnO相の(002)面のピーク(低角側)の積分強度との比が0.2以上であるGZO焼結体が開示されている。そして、このGZO焼結体の製造方法として、ZnO粉末とGa₂O₃粉末との混合粉末をラバーブレス法を用いて成形し、その成形体を $1400\sim1550^\circ\text{C}$ で焼結する方法が開示されている。

【0006】また、特開平7-3443号公報には、Gaを含むZnOを生成する原料粉末を $1000\sim1200$

0°Cでホットプレスした後、空気中1200～1600°Cで熱処理を行うGZO焼結体の製造方法が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平6-25838号公報に開示されたGZO焼結体をターゲットとして用いて成膜を行うと、異常放電の発生によってプラズマ放電状態が不安定となり、安定した成膜が行われない。そのため、膜特性が悪化するという問題点が生じている。

【0008】また、特開平7-3443号公報に開示された方法で製造されたGZO焼結体をターゲットとして用いて成膜を長時間行うと、時間の経過とともに異常放電が多発し始め、長期的に安定した成膜ができないという問題点がある。

【0009】ところで、現在では、ディスプレイなどの大画面化に伴って大面積に成膜されることが主流であるため、大型焼結体に対する要求が非常に強くなってきている。しかるに、上記特開平7-3443号公報に開示された方法ではホットプレスを用いるが、ホットプレスは製造コストを高くするだけでなく、その構造上、大型焼結体を製造できないため生産性に欠ける。

【0010】本発明の目的は、上記の現状に鑑み、異常放電の発生がなく、安定して、特性の優れたGZO膜を成膜することができるスパッタリングターゲット用GZO焼結体、およびこのGZO焼結体を、安い製造コストで、かつ大型のものも含めて製造することができる方法を提供することにある。

【0011】上記課題を解決するために、本発明者は鋭意研究した結果、次の(1)、(2)のことが分かった。

【0012】(1) 前記特開平6-25838号公報に開示されたGZO焼結体は、焼結密度が低く、また体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗である。

【0013】(2) 特開平7-3443号公報に開示された方法で製造されたGZO焼結体は、高い焼結密度を容易に達成することができるが、体積抵抗率がターゲット深さ方向で一様でない。言い換えれば、GZO焼結体の表面近傍は高抵抗、内部は低抵抗であって、ターゲット深さ方向で体積抵抗率にバラツキが生じている。

【0014】本発明者は、GZO焼結体についてさらに解析を行って本発明に到達した。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のスパッタリングターゲット用GZO焼結体は、Gaが固溶したZnO相が主な構成相である焼結体において、(1) 焼結密度が 5.2 g/cm^3 以上、(2) 体積抵抗率がターゲット深さ方向で一様に $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、(3) 平均結晶粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、かつ(4) 最大空孔径が $2 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0016】また、本発明のスパッタリングターゲット用GZO焼結体の製造方法は、酸化亜鉛粉末に酸化ガリウム粉末を添加して混合し、混合粉末を成形し、成形物を常圧で焼結する方法において、(1) 平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の該酸化亜鉛粉末と、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の該酸化ガリウム粉末とを用い、(2) 該成形を冷間で行い、(3) 焼結温度を $1300 \sim 1550^\circ\text{C}$ として酸素を導入しながら該焼結を行い、(4) 該焼結を行った後、還元を行うことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のスパッタリングターゲット用GZO焼結体は、Gaが好ましくは2重量%以上固溶したZnO相が主な構成相である。その他の構成相は、Gaが固溶していないZnO相やZnGa₂O₄(スピネル相)で表される中間化合物相である。そして、(1) 焼結密度が 5.2 g/cm^3 以上、(2) 体積抵抗率がターゲット深さ方向で一様に $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、(3) 平均結晶粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、および(4) 最大空孔径が $2 \mu\text{m}$ 以下のいずれをも満足する。

20 上記4項目のうちいずれを満足しなくとも、異常放電を十分に抑制することができない。

【0018】上記4項目のうち、平均結晶粒径および最大空孔径についてさらに説明する。

【0019】(1) 平均結晶粒径

結晶粒径が大きいと、焼結体の抗折強度が弱い。そのため、成膜時に急激なパワーをかけると、割れが発生したり結晶粒の脱落が生じたりする。すると、局所的な異常放電が多発する。よって、本発明のGZO焼結体では平均結晶粒径を $2 \sim 10 \mu\text{m}$ にする。

【0020】(2) 最大空孔径

GZO焼結体内の最大空孔径が大きいと、結晶粒の脱落が生じる。すると、局所的な異常放電が多発する。よって、本発明のGZO焼結体ではその最大空孔径を $2 \mu\text{m}$ 以下にする。

【0021】本発明のスパッタリングターゲット用GZO焼結体の製造方法は、上記4項目を満足するGZO焼結体の製造方法であり、この製造方法について次に説明する。

【0022】(1) 原料粉末

40 原料粉末は、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉末、および平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の酸化ガリウム粉末である。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ を超える酸化亜鉛粉末、または平均粒径が $1 \mu\text{m}$ を超える酸化ガリウム粉末を用いると、焼結密度が 5.2 g/cm^3 以上、最大空孔径が $2 \mu\text{m}$ 以下、および平均結晶粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ を満足するGZO焼結体を製造し難い。

【0023】(2) 混合

酸化亜鉛粉末と酸化ガリウム粉末との混合比率を、重量にて(87～97):(3～13)とすると、製造され

る焼結体のZnO中にGaを2~8重量%固溶させることができ、ZnOの酸素欠損が増加して、 $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率がより得易くなる。それとともに、成膜される膜の耐久性が向上する。Ga固溶量が2重量%未満で耐久性が不十分な膜は、液晶ディスプレイ製造時に受ける高温処理によって膜が劣化し易い。一方、固溶したGa量は、8重量%あれば十分である。

【0024】混合は、ボールミル、振動ミルなどを用いて、湿式でも乾式でも行うことができる。均一微細な結晶粒や、微細な（従って最大径の小さな）空孔を得る上で、混合法の中で特に湿式ボールミル混合法が最も好ましい。湿式ボールミル混合法における混合時間は、12~78時間が好ましい。12時間未満では、均一微細な結晶粒や微細な空孔が得難く、一方、78時間を超えて混合しても、より以上の混合効果が得難く、逆に不純物が混入し易くなる。

【0025】また、後工程の成形で造粒物を成形する場合、バインダーも一緒に添加混合する。用いるバインダーとして、例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニルを挙げることができる。

【0026】(3) 成形

成形は、混合物を必要により乾燥、造粒した後、冷間プレス、冷間静水圧プレスなどの冷間成形機を用いて、1 ton/cm²以上の圧力を掛け行う。ホットプレスなどを用いて熱間で成形を行うと、製造コストが掛かるとともに、大型焼結体が製造し難くなる。

【0027】(4) 焼結

焼結は、常圧焼結である。成形を兼ねる加圧焼結を行わないのは、上記した熱間成形を行わないのと同様の理由による。

【0028】焼結温度を1300~1550°C、好ましくは1400~1500°Cとし、また、雰囲気が一定量以上の酸素を含むように、大気雰囲気に酸素を導入しながら焼結を行う。

【0029】焼結温度が1300°C未満では、焼結密度が5.2 g/cm³以上、および最大空孔径が2 μm以下を満足する焼結体を得難い。一方、1550°Cを超えると、焼結体の結晶粒成長が著しくなるとともに、空孔の粗大化、ひいては最大空孔径の増大化を来すので、最大空孔径が2 μm以下、および平均結晶粒径2~10 μmを満足する焼結体を得難い。焼結温度を1300~1550°Cとして焼結を行うので、ZnO中にGaを固溶させZnOの酸素欠損を増加させて、 $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を得ることもできる。

【0030】酸素を導入するのは、ZnOの蒸発を抑制し、焼結体の緻密化を促すためである。酸素を導入しなければ、焼結密度が5.2 g/cm³以上、および最大空孔径が2 μm以下を満足する焼結体を得難い。酸素の導入量は、好ましくは焼結炉内容積0.1 m³当たり2~20リットル/分の割合である（以後、焼結における

酸素、および後述する還元における非酸化性ガスの、炉内容積0.1 m³当たりの導入量を、リットル/分/m³の単位表記にする）。酸素導入量が2リットル/分/m³未満では、上記作用が薄れる。一方、20リットル/分/m³を超えると、焼結炉内温度の均一性が乱れ易くなる。

【0031】焼結温度まで昇温する際、1000~1300°Cの温度範囲を1~10°C/分の昇温速度とするのが好ましく、3~5°C/分とするのがより好ましい。昇温速度が1°C/分より遅いと、焼結体の結晶粒成長が著しくなるとともに、空孔の粗大化、ひいては最大空孔径の増大化を来す。一方、10°C/分より速いと、焼結炉内温度の均一性が低下し、焼結体内の膨脹・収縮量にバラツキを生じて、該焼結体は割れ易い。この昇温速度を1000~1300°Cの温度範囲で規定するのは、この温度範囲でGZO焼結体の焼結が最も活発化するからである。

【0032】焼結温度における保持時間は、3~15時間とするのが好ましい。保持時間が3時間未満では、焼結密度が5.2 g/cm³以上、および最大空孔径が2 μm以下を満足する焼結体を得難い。一方、15時間を超えると、焼結体の結晶粒成長が著しくなるとともに、空孔の粗大化、ひいては最大空孔径の増大化を来す。

【0033】(5) 還元

焼結を終わった焼結体は、ZnとOとが結合して安定化し、該焼結体の特に表面近傍（肌面）で高い体積抵抗率を示し、該焼結体の深さ方向で体積抵抗率が不均一になっている場合が多い。そこで、焼結を行った後、還元を行うことにより、ZnOに酸素欠損を起こさせ、体積抵抗率の $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下への低下、および深さ方向での一様化を計る。

【0034】還元は、例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素、ヘリウムなどの非酸化性ガスを導入しながら常圧で行う方法や、好ましくは2Pa以下の真空雰囲気中1000~1300°Cで加熱する方法により行うことができるが、製造コストをより低くできるため、上記常圧で行う方法が有利である。次に、この常圧で行う方法の一例について説明する。

【0035】焼結を行った後（該焼結で使った焼結炉を使用する場合は、酸素導入を止める）、焼結温度から還元温度である1100~1400°Cまで1~10°C/分の降温速度で降温した後、2~20リットル/分/m³の割合で非酸化性ガスを導入しながら該還元温度を3~10時間保持する。

【0036】還元温度が1100°C未満では、非酸化性ガスによる上記還元作用が薄れる。一方、1400°Cを超えると、ZnOの蒸発が活発化して組成ずれを来し易いばかりか、炉材やヒータの寿命を縮めて生産性を悪化させ易い。降温速度が1°C/分より遅いと、焼結体の結晶粒成長が著しくなる。一方、10°C/分より速いと、

還元炉内温度の均一性が低下し、焼結体内の膨脹・収縮量にバラツキを生じて、該焼結体は割れ易い。非酸化性ガス導入量が2リットル/分/m³未満では、上記作用が薄れる。一方、20リットル/分/m³を超えると、還元炉内温度の均一性が乱れ易くなる。保持時間が3時間未満では、体積抵抗率を十分低下させることができない。一方、10時間を超えると、焼結体の結晶粒成長が著しくなるとともに、空孔の粗大化、ひいては最大空孔径の増大化を来す。

【0037】

【実施例】

【実施例1】平均粒径が1μm以下のZnO粉末、および平均粒径が1μm以下のGa₂O₃粉末を原料粉末とした。ZnO粉末とGa₂O₃粉末とを重量比で95:5の割合で樹脂製ボットに入れ、湿式混合した。湿式混合は、湿式ボールミル混合法を用い、ボールは硬質ZrO₂、ボールを、バインダーはポリビニルアルコール（全原料粉末量に対して1重量%添加）を用い、そして混合時間を18時間とした。混合後のスラリーを取り出し、乾燥、造粒した。造粒した原料粉末を、冷間静水圧プレスで3ton/cm²の圧力を掛けて成形して、直径100mm、厚さ8mmの円盤状成形体を得た。

【0038】次に、上記成形体を焼結した。焼結は、大気雰囲気に酸素を5リットル/分/m³（炉内容積：0.1m³）の割合で導入しながら、1000°Cまでを1°C/分、1000~1500°Cを3°C/分で昇温し、焼結温度である1500°Cを5時間保持することにより行った。

【0039】さらに、還元は、上記焼結で使った焼結炉を使用し、該焼結における酸素導入を止め、1500°Cから還元温度である1300°Cまでを10°C/分で降温した後、10リットル/分/m³の割合でArを導入しながら、1300°Cを3時間保持することにより行った。以上の方のうち主な条件を表1に示す（後述する実施例2~5および比較例1~5も同様）。

【0040】得られた焼結体について、焼結密度、Gaが固溶したZnO相のGa固溶量、平均結晶粒径、最大空孔径および体積抵抗率を測定した。ここで、Gaが固溶したZnO相のGa固溶量は、焼結体を深さ方向に切断し、切断面を鏡面研磨した後、切断面に対してEPMA線分析を行うことにより測定した。また、平均結晶粒径および最大空孔径は、上記鏡面研磨した切断面を熱腐食して結晶粒界を析出させた後、SEM観察を行うことにより測定した。さらに、体積抵抗率は、上記鏡面研磨した切断面上、肌面から0.05、1、2、3および4mmの位置において四探針法を用いて測定した。得られた結果を表2に示す（後述する実施例2~5および比較例1~5も同様）。

【0041】上記得られた焼結体を直径75mm、厚さ6mmの円盤状に加工して、スパッタリングターゲットを作製した。その後、このスパッタリングターゲットを用い、DCマグネットロンスパッタリング法によって成膜を行った。この際のスパッタリング条件は、投入電力を200W、Arガス圧を0.7Paとした。そして、成膜開始から1、10および20時間後の10分間当たりに発生する異常放電回数を測定した。得られた結果を表3に示す（後述する実施例2~5および比較例1~5も同様）。

【0042】【実施例2】焼結において、酸素導入量を10リットル/分/m³とした以外は、実施例1と同様に試験した。

【0043】【実施例3】還元において、Ar導入量を2リットル/分/m³とした以外は、実施例2と同様に試験した。

【0044】【実施例4】

(1) 焼結において、1000~1400°Cを5°C/分で昇温し、1400°Cを保持し、(2) 還元において、1400°Cから1200°Cまで降温した後、N₂を導入しながら、1200°Cを保持した以外は、実施例2と同様に試験した。

【0045】【実施例5】

(1) 焼結において、1000~1300°Cを3°C/分で昇温し、1300°Cを保持し、(2) 還元において、1300°Cから1100°Cまで降温した後、1100°Cを保持した以外は、実施例2と同様に試験した。

【0046】【比較例1】

(1) 焼結において、酸素を導入せず、(2) 焼結後、還元を行わず大気中で放冷した以外は、実施例5と同様に試験した。

【0047】【比較例2】焼結において、1000~1500°Cを3°C/分で昇温した以外は、比較例1と同様に試験した。

【0048】【比較例3】

(1) 成形を、造粒した原料粉末を径100mmのホットプレスに装入し、1100°CのAr雰囲気中150kg/cm²の圧力を1時間掛けることにより行い、(2) 焼結において、酸素を導入せず、(3) 焼結後、還元を行わず大気中で放冷した以外は、実施例1と同様に試験した。

【0049】【比較例4】焼結において、酸素を導入しなかった以外は、実施例5と同様に試験した。

【0050】【比較例5】焼結において、酸素を導入せず、1000~1500°Cを0.5°C/分で昇温した以外は、実施例1と同様に試験した。

【0051】

【表1】

	焼結			還元		
	酸素導入量 (1/分/m ³)	1000°C以上の昇温速度 (°C/分)	焼結温度 (°C)	還元温度 (°C)	ガス導入	
					ガス	導入量 (1/分/m ³)
実施例1	5	3	1500	1300	A r	10
実施例2	10	3	1500	1300	A r	10
実施例3	10	3	1500	1300	A r	2
実施例4	10	5	1400	1200	N ₂	10
実施例5	10	3	1300	1100	A r	10
比較例1	—	3	1300	—	—	—
比較例2、3	—	3	1500	—	—	—
比較例4	—	3	1300	1100	A r	10
比較例5	—	0.5	1500	1300	A r	10

【0052】

* * 【表2】

	焼結密度 g/cm ³	G a 固溶量 重量%	平均結晶粒径 μm	最大空孔径 μm	体積抵抗率 (× 10 ⁻² Ω · cm)				
					0.05mm	1mm	2mm	3mm	4mm
実施例1	5.6	4	9	1	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
実施例2	5.6	4	9	1	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7
実施例3	5.7	3	6	1	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7
実施例4	5.5	3	6	2	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9
実施例5	5.2	3	4	1	2	2	2	2	2
比較例1	4.8	2	4	1	30	10	9	9	8
比較例2	5.1	3	13	3	9	7	6	6	6
比較例3	5.7	3	11	1	6	3	0.6	0.3	0.3
比較例4	4.8	2	4	1	6	7	7	7	7
比較例5	4.9	3	15	5	6	6	6	6	6

(注) 体積抵抗率欄内のmm値は、焼結体肌面から内部深さ方向への距離を示す。

【0053】

【表3】

	異常放電回数		
	1時間後	10時間後	20時間後
実施例1	0	0	1
実施例2	0	0	1
実施例3	1	0	1
実施例4	0	0	1
実施例5	0	1	3
比較例1	32	26	27
比較例2	25	15	16
比較例3	18	8	11
比較例4	22	25	35
比較例5	12	16	18

【0054】

【発明の効果】本発明のスパッタリングターゲット用GZO焼結体によれば、異常放電の発生がなく、安定して、特性の優れたGZO膜を成膜することができる。

【0055】また、本発明の製造方法によれば、上記本発明のスパッタリングターゲット用GZO焼結体を、安い製造コストで、かつ大型のものも含めて製造することができる。